

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-310091

(43)Date of publication of application : 04.11.1994

(51)Int.CI. H01J 49/10
H01J 49/04
// G01N 27/62

(21)Application number : 05-099100 (71)Applicant : HITACHI LTD

HITACHI TOKYO
ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1993 (72)Inventor : IRIE TAKASHI

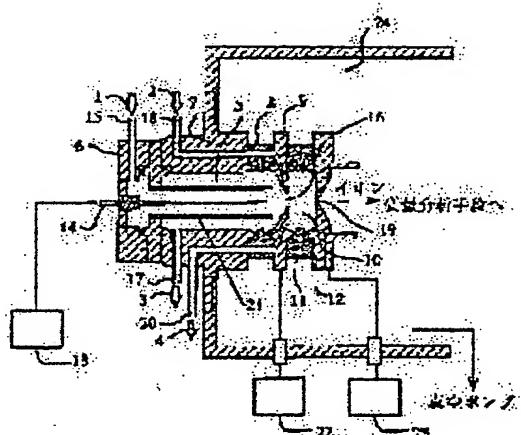
MITSUI YASUHIRO
MIZOGAMI KAZUAKI
KURIYAMA KATSUMI

(54) ATMOSPHERIC PRESSURE IONIZATION MASS SPECTROMETER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an atmospheric pressure ionization mass spectrometer by which a very little quantity of impurity can be analyzed stably for many hours with high sensitivity even relative to gas such as silane gas polluting an ion source easily.

CONSTITUTION: An atmospheric pressure ionization mass spectrometer is composed of an ion generating part 5, a mixing part 10, a sample introducing part and a mass spectrometry part, and a primary ion generated by discharge of primary ion generating gas 1 by the ion generating part 5 is mixed with sample gas 2 by the mixing part 10, and a target substance contained in the sample gas 2 is ionized by ion-molecule reaction. An ion generated by the mixing part 10 is transported to a fine hole 19 by an electric field formed of the first electrode 9 and the second electrode 12. The ion introduced to the mass spectrometry part by passing through the fine hole 19 is detected through mass separation. Thereby, since pollution inside of an ion source caused by accumulation of solid silicon can be reduced, stable long-hour ionization becomes possible, and since an observing ion quantity can be increased, highly sensitive analysis becomes possible.



LEGAL STATUS

rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-310091

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 J 49/10
49/04
// G 01 N 27/62

識別記号 庁内整理番号
4230-5E
4230-5E
F 7414-2J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L. (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-99100

(22)出願日 平成5年(1993)4月26日

(71)出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(71)出願人 000233505
日立東京エレクトロニクス株式会社
東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2
(72)発明者 入江 隆史
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72)発明者 三井 泰裕
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 大気圧イオン化質量分析計

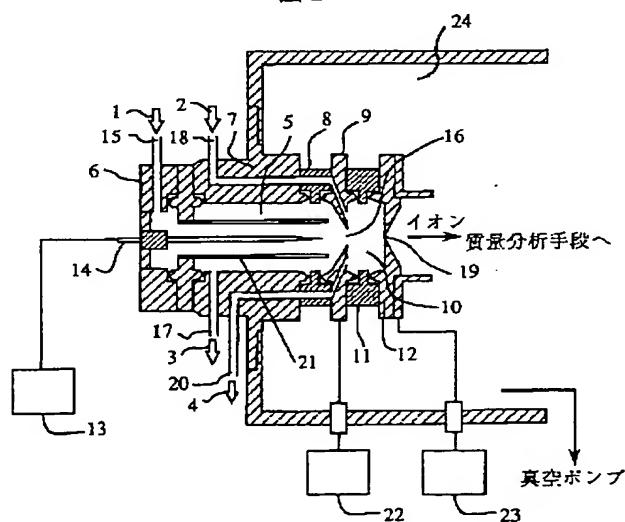
(57)【要約】

【目的】シラン系ガス等の、イオン源を汚染しやすいガスに関しても、長時間安定にかつ高感度に微量不純物の分析が可能な大気圧イオン化質量分析計を提供する。

【構成】イオン発生部5と混合部10と試料導入部と質量分析部からなり、イオン発生部5で一次イオン発生用ガス1の放電により生成した一次イオンを、混合部10で試料ガス2と混合し、イオン-分子反応によって試料ガス2に含まれる目的物質をイオン化する。混合部10で生成したイオンを第1電極9と第2電極10で形成した電界で細孔19に輸送する。細孔19を通過して質量分析部に導入されたイオンは質量分離されて検出される。

【効果】固体シリコンの堆積によるイオン源内汚染が低減できるため、安定に長時間のイオン化が可能になり、かつ、観測イオン量が増大できるので、高感度分析が可能になる。

図1



1…一次イオン発生用ガス、2…試料ガス、3, 4…排出ガス、
5…イオン発生部、6…第1ボディ、7…第2ボディ、8…第1絶縁体、
9…第1電極、10…混合部、11…第2絶縁体、12…第2電極、
13, 22, 23…電源、14…針電極、15, 18…ガス導入口、
16…開口部、17, 20…ガス排出口、19…細孔、21…ガラス管
24…質量分析部

【特許請求の範囲】

【請求項1】質量分析部とイオン源とから成り、前記質量分析部は真空中に排気された領域で、細孔と質量分析手段を有し、イオン源は、開口を有する電極で2室に仕切られており、第1室は第1のガスの導入口と該第1のガスのイオンを生成するイオン化手段をもち、第2室は、微量の分析目的物質を含む第2のガスの導入口を有し、前記第2室において前記開口から供給される前記第1のガスのイオンと前記第2のガスとを混合することにより、イオン-分子反応による二次イオン化を行わせ、生成したイオンを前記電極によって形成される電界で前記細孔に移動させ、前記細孔を通ったイオンが質量分析部の質量分析手段で分離されて検出されることを特徴とする、大気圧イオン化質量分析計。

【請求項2】前記第1室のガス圧力を、前記第2室のガス圧力よりも高くし、第2室のガスを第1室に流入させないと共に、圧力差によって、第1室で生成した一次イオンを第2室に導入させるようにしたことを特徴とする、請求項1に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項3】前記第1室に前記第1のガスの排出口を付加し、前記ガス導入口と排出口にそれぞれ、第1、第2のガス流量制御手段を設置し、該第1のガスの排出流量が導入流量よりも小さくなるように制御することによって、該第1のガスをイオンとともに該開口から第2室へ供給するとともに、第2室のガスを第1室に流入させないことを特徴とする、請求項1に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項4】前記流量制御手段は、マスフローコントローラであることを特徴とする、請求項3に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項5】イオン源を2つの室に仕切るための前記電極にガス導入口とガス排出口を設け、電界形成と第2のガスの導入と排出の役割を兼用させたことを特徴とする請求項1から4いずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項6】イオン発生部と試料導入部と混合部と質量分析部とからなり、イオン発生部は第1のガスのイオンを生成するためのイオン化手段を持ち、前記第1のガスと第1のガスのイオンとを混合部に導入する部分であり、試料導入部は微量の分析目的物質を含んでいる第2のガスを混合部に導入する部分であり、混合部は前記第1のガスのイオンと前記第2のガスとを混合してイオン-分子反応によって分析目的物質のイオンを生成し、かつ混合されたガスは排出手段によって排出される部分であり、質量分析部は真空中に排気された領域で細孔と質量分析手段を有し、前記混合部から細孔を通って導入されたイオンを質量分離して検出する部分である構成において、前記イオン発生部と前記試料導入部を2重管で構成し、該2重管を混合部の内部に、その開口部を前記質量分析部の細孔に向くように設置することにより、前記イ

オン発生部から流出する前記第1のガスと、前記試料導入部から流出する前記第2のガスの流れが平行でかつ前記細孔に向けたことを特徴とする大気圧イオン化質量分析計。

【請求項7】前記2重管のいずれもの管も開口部付近では、開口部に近づくほど管径を細くしたことを特徴とする請求項6に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項8】イオン発生部と試料導入部と混合部と質量分析部とからなり、混合部は、イオン発生部、試料導入部、質量分析部と結合されており、イオン発生部は第1のガスのイオンを生成するためのイオン化手段を持ち、前記第1のガスと第1のガスのイオンとを混合部に導入する部分であり、試料導入部は微量の分析目的物質を含んでいる第2のガスを混合部に導入する部分であり、混合部は前記第1のガスのイオンと前記第2のガスとを混合してイオン-分子反応によって分析目的物質のイオンを生成し、かつ混合されたガスは排出手段によって排出される部分であり、質量分析部は真空中に排気された領域で細孔と質量分析手段を有し、前記混合部から細孔を通って導入されたイオンを質量分離して検出する部分であることを特徴とする、大気圧イオン化質量分析計。

【請求項9】前記混合部のガス排出手段は前記質量分析部の細孔を有する面に接し、かつ前記面に平行に設置されていることを特徴とする、請求項8に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項10】前記混合部はイオンを細孔の方向に輸送するための電界を形成する手段を有することを特徴とする、請求項8ないし9に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項11】前記第1のガスの分子は前記第2のガス中の分析目的物質の分子よりもイオン化ポテンシャルが高いか、プロトン親和力が低いか、電子親和力が低いか、あるいは反応により前記分析目的物質のイオンを生成させるか、少なくともいずれか一つの性質を有する分子のガス及び該ガスを含む混合ガスであり、第1のガスのイオンと第2のガスを混合することにより、イオン-分子反応で分析目的物質をイオン化することを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項12】前記第2のガスをシラン系ガス（モノシリラン、ジシリラン、ジクロロシリラン等）とし、前記第1のガスを、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、二酸化炭素等の、シラン系ガス中の不純物の分子よりもイオン化ポテンシャルが高いか、プロトン親和力が低いか、電子親和力が低いか、あるいは反応により前記シラン系ガス中の不純物のイオンを生成させるか、少なくともいずれか一つの性質を有する分子のガス及び該ガスを含む混合ガスとし、第1のガスのイオンと第2のガスを混合することにより、イオン-分子反応でシラン系ガス中の不純物をイオン化すると共に、シラン系ガス分子の

分解を少なくして固体シリコン化合物の生成を低減せしめたことを特徴とする請求項11に記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項13】前記第1のガスの分子は前記第2のガス分子と前記第2のガスに含まれる分析目的物質の分子との中間のプロトン親和力を持つ分子のガスと水素の混合ガスとし、前記第1のガスのイオンと前記第2のガスを混合し、プロトン移動反応によって、前記分析目的物質のみをイオン化し、前記第2のガス分子とは反応させないようにしたことを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項14】前記第1のガスとして、前記第2のガス分子と分析目的物質の中間のイオン化ポテンシャルを持つ分子のガスと、該ガス分子よりイオン化ポテンシャル高いガスとの混合ガスとし、前記第1のガスのイオンと第2のガスとを混合し、電荷移動反応によって、前記分析目的物質のみをイオン化し、前記第2のガス分子とは反応させないようにしたことを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項15】前記第1のガスとして、前記第2のガス分子と分析目的物質の中間の電子親和力を持つ分子のガスと、該ガス分子より電子親和力の小さいガスとの混合ガスとし、前記第1のガスのイオンと第2のガスとを混合し、負イオン反応によって、前記分析目的物質のみをイオン化し、前記第2のガス分子とは反応させないようにしたことを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項16】前記第1のガスとして、前記第2のガス中の分析目的物質と妨害物質分子の中間のイオン化ポテンシャルまたはプロトン親和力を持つ分子のガスと、該ガス分子よりプロトン親和力が小さいまたはイオン化ポテンシャルが大きいガスとの混合ガスとし、前記第1のガスのイオンと第2のガスとを混合し、イオン／分子反応で、分析目的物質のみをイオン化し、妨害物質のイオンを生成させないようにしたことを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項17】前記第2のガスは、シラン系ガス（モノシラン、ジシラン、ジクロロシラン等）であることを特徴とする、請求項13から16のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計。

【請求項18】請求項1から17のいずれかに記載の大気圧イオン化質量分析計を有するシリコン薄膜製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は大気圧イオン化質量分析計に関わり、特にシリコン系特殊材料ガスなどの、固体生成物の堆積によりイオン源の劣化を招きやすい性質を

もつ試料ガスに含まれる不純物を高感度に検出・定量するに好適なイオン源構造を有する大気圧イオン化質量分析計に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、大気圧イオン化質量分析計（Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer : APIMS）は、超微量分析が必要とされる分野、特に超高純度ガスを必要とする半導体プロセスで不可欠な計測装置となっている。この理由は、半導体素子の微細化に伴って、ガス中に含まれる不純物は微量であっても素子特性に影響を与えるようになったため、プロセスには超高純度ガスを供給する必要があるが、この超高純度ガスの製造及び管理には、超高感度分析装置が不可欠だからである。この種の装置としては、特開昭60-241634号公報に記載されている。

【0003】上記従来のAPIMSの装置構成を図12に示す。装置はイオン発生部、試料導入部、イオンを導入するための細孔を有し、かつ、真空ポンプで排気されている質量分析部から構成されている。イオン発生部には窒素ガス等の一次イオン発生用ガスを導入し、コロナ放電等で一次イオンを発生させる。発生した一次イオンは一次イオン発生用ガスとともに大気中に噴出させる。一方、試料導入部からは試料ガスが噴出する。大気圧下において、質量分析部の細孔の直前で、一次イオンは試料ガスと混合し、試料ガス中に含まれる微量の目的物質の分子と衝突することによってイオン／分子反応を起こし、目的物質のイオンを生成する。生成したイオンは細孔から高真空の質量分析部に吸い込まれ、質量分析手段で質量分離されて検出される。

【0004】このAPIMSでは、イオン発生部と試料導入部が分離されているため、試料ガスとしてGC（ガスクロマトグラフ）やLC（液体クロマトグラフ）から流出してくるガスを用いた場合でも、イオン発生部は汚染されることない。従って長時間安定なイオン化が可能になっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】半導体プロセスでは、多種類のガスが使用されているが、モノシラン、ジシランなどは半導体膜の材料ガスとして使用されるため、特に高純度化が重要であると考えられる。これらの材料ガスは、コロナ放電等の一次イオン化によって固体のシリコン化合物を生成し、その固体シリコン化合物がイオン発生部に堆積することによって、放電を不安定にする。従って上記従来技術のイオン発生部と試料導入部を別個にした構造は、これらの材料ガス中の不純物を分析する上で、長時間安定なイオン化を得るために好適である。しかるに上記従来技術では、以下の点に配慮がなされていなかったため、これらの材料ガス中の微量不純物分析はできなかった。

【0006】上記従来技術では、試料ガスを大気中に噴

出するため、試料ガスが大気に触れると反応を起こすような場合には分析できない。モノシラン、ジシランとも大気中の酸素に触れると燃焼して酸化珪素の固体に変化し、質量分析部の細孔の周りに付着する。このため細孔が目づまりを起こしてイオンが検出できなくなる。また、モノシラン、ジシランを含め、アルシン、ホスフィンなどの半導体の材料ガスは、ほとんどが強い毒性を持つので、大気中に噴出させることができない場合が多い。このため、試料ガスと一次イオンが混合する領域は、外気から完全に遮断する必要がある。

【0007】ところが、上記従来技術において、一次イオンと試料ガスが混合する領域を単純に囲って外気と遮断すると、質量分析部での検出イオン量が著しく減少するという問題があった。微量の目的物質を高感度に分析するためには、目的物質のイオンの検出量を増大させることが必要である。従って、イオンの検出量が少ないとということは目的成分の高感度検出が不可能であることを意味する。

【0008】上記従来技術では、一次イオンはガスの流れで細孔付近まで輸送され、そこで試料ガスと混合されるようになっていた。混合部は、外気に開放されているため、一次イオン発生用ガスも試料ガスも細孔付近に衝突したあと外気中に拡散していくので、再び、イオン発生部や試料導入部のガス出口付近に戻ることはなかつた。従って、イオン発生部から細孔までの一次イオン発生用ガスの流れはほとんど乱されないため、一次イオンは効率よく細孔付近に輸送されてきた。しかるに、混合領域が閉じられた空間の場合では、ガスが再び前記ガスの出口付近に還流するため、流れが激しく乱れる。従って、イオンは細孔に到達する前に乱れたガスの流れによって散逸し、混合部の内壁に衝突して中性化されるため、検出イオン量が減少するのである。

【0009】本発明は上述の問題点に鑑みてなされたものであって、イオン発生部と試料ガス導入部とを別個にし、かつ、イオンを効率よく細孔に輸送するすることによって、イオン源内汚染を生じやすいモノシランやジシランなどの半導体材料ガスに関しても、微量不純物を高感度にかつ長時間安定に測定できる大気圧イオン化質量分析計を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、イオン発生部と試料導入部と混合部と質量分析部を備え、イオン発生部は一次イオン生成用ガスの導入口とイオン化手段とを有して一次イオンを発生させる領域であり、試料導入部は試料ガスを導入する領域であり、混合部は、試料ガスとイオン発生部から一次イオン発生用ガスとともに供給される一次イオンとが混合されてイオン一分子反応で試料ガス中の目的物質のイオンを生成する領域であり、質量分析部は、高真空中に保たれており、混合部から細孔を通って導入されてくるイオ

ンが、質量分離されて検出される部分である。上記構成において、混合部に設置された電極により電界を付加してイオンを細孔に輸送する手段、イオン発生部と試料導入部とを2重管で形成することによって、混合部における一次イオン発生用ガスと試料ガスの流れを平行にする手段、または、細孔付近に到達したガスを細孔を有する面に添う方向に排出する手段のうち、少なくとも1つの手段を付加することによって、検出イオン量を増大させたものである。

【0011】

【作用】上記の構成によって、まずイオン発生部に一次イオン発生用のガスが導入される。そのガスは、コロナ放電などのイオン化手段によってイオン化され、一次イオンが生成する。一次イオンは、一次イオン発生用ガスとともに混合部に導入され、試料導入部から導入された試料ガスと混合し、イオン一分子反応によって試料ガス中の目的物質がイオン化される。生成したイオンは、細孔を通って質量分析部に導入され、質量分離されて検出される。混合部は大気にさらされないので、大気との反応や毒性を有するガスに関しても分析が可能である。

【0012】上記混合部においては、試料ガスと一次イオン生成用ガスが混合された後に、細孔に向かう方向に付加された電界によってイオンが輸送される。このため、混合によってガスの流れが乱れても、イオンは効率よく細孔に輸送され、検出感度が低下することがない。

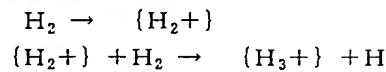
【0013】または、上記混合部内にイオン発生部と試料導入部を同軸上に配置し、かつ、イオン発生部を内包するように試料導入部を配置（2重管構造）することにより、一次イオン発生用のガスの流れと試料ガスの流れとを平行にし、さらにこのガスの流れが、細孔に向くように設定する。ガスの流れを平行にしても、ガス分子の拡散による混合は行われるため、目的物質のイオンは生成する。この構成により、混合によるガス流の乱れが小さくできるのでイオンの散逸が減り、細孔に到達するイオン量の低下が防止できる。試料ガスと一次イオン生成用ガスの流速をほぼ同じにすることによって、ガス流の乱れはさらに小さくできる。

【0014】または、上記混合部において、細孔を有する面に添う方向にガスの排出口を設け、ガスが試料導入部やイオン発生部のガス出口の方向に還流しないようにすることによってガス流の乱れを小さくできるので、イオンは効率よく細孔に輸送され、検出イオン量が増加する。

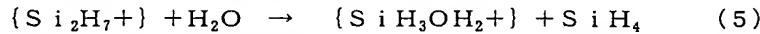
【0015】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図1により説明する。なお、以下ではAという分子または原子の正イオンを $\{A^+\}$ と表記し、一次イオン発生用ガス1として水素ガス(H_2)、試料ガス2としてモノシランガス(SiH_4)、試料ガス2に含まれる分析目的物質として水分(H_2O)を例に取って説明する。

【0016】イオン発生部5は、第1ボディ6と第2ボディ7と第1絶縁体8と第1電極9で囲まれた領域である。混合部10は、第1電極9と第2絶縁体11と第2電極12とで囲まれた領域である。また試料導入部は、第2ボディ7、第1絶縁体8、第1電極9を貫いて形成されたガス流路である。この構成のため、イオン源の小型化が可能になる。イオン発生部5の内部には、電源13によって高電圧が印加された針電極14が設置されて

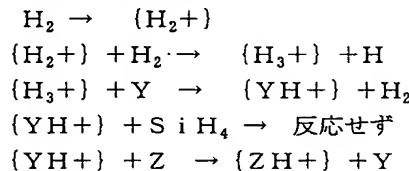


ガス1の一部分は、第1電極の開口部16から混合部10に流れ込む。一次イオンは、このガスの流れ、および針電極14と第1電極9の電位差（これは電源13、22で与えられる）によって、混合部10へ導入される。ガス1の残りの部分（ガス3）は、ガス排出口17からイオン源外に排出される。ガス3の流量をガス1の流量よりも小さく制御することにより、混合部10からイオ



本実施例では、混合部10において一次イオン発生用ガス1と試料ガス2が十分に混合されるので $\{\text{SiH}_3\text{O}\text{H}_2+\}$ は高効率に生成される。生成したイオンは第1電極9と第2電極12の間の電位差（これは、電源22、23で与えられる）によって、第2電極12の細孔19を通って高真空の質量分析部に導入され、質量分離されて検出される。

【0021】この反応（3）は、反応に伴う余剰エネルギー（発熱量）が約1.6eVであり、放電や電子衝撃によるイオン化が通常10eV以上の余剰エネルギーを伴うに比べて、極めて穏やかなイオン化である。従つて、分子の励起や解離などが抑制されるため、固体シリ



以上のように、 SiH_4 は反応に関与しないが、目的不純物のZは、Yよりもプロトン親和力が大きいので、（8）の反応によってイオン化される。

【0024】この場合注意しなければいけないのは、Yのガスで水素ガスを希釈しすぎることである。水素ガスが希釈されると反応（2）で生成する $\{\text{H}_3+\}$ の量が減少し、さらに反応（6）で生成する $\{\text{YH}+\}$ の量も減少する。一次イオンの量が減少すれば、2次イオン化（イオン-分子反応）での目的物質のイオン生成量も減少するため、検出感度が低減する。しかし、反応（6）は高圧（約1気圧）状態で行われるため、 $\{\text{YH}+\}$ の生成効率は極めて高い。通常Yは水素ガス中に数百ppm程度の濃度で存在すれば、反応（6）によって、 $\{\text{H}_3+\}$

いる。異常放電の防止とガス1の流れが開口部16に向かうようにするために、針電極14の周りに円筒状のガラス管21を配置している。

【0017】水素ガス1は、第一ガス導入口15からイオン発生部5に導入され、針電極14の先端で発生するコロナ放電によってイオン化されて以下のように一次イオン $\{\text{H}_3+\}$ が生成する。

【0018】

(コロナ放電) (1)

(2)

ン発生部5への試料ガス2の流入が低減できる。

【0019】ガス導入口18から導入された試料ガス2は、混合部10で、一次イオンとの混合し、以下のイオン-分子反応によって、水分が $\{\text{SiH}_3\text{OH}_2+\}$ イオンとなる。

【0020】

コンとなって堆積しやすい性質を持つイオンやラジカルの生成が抑制されることになる。従つて、イオン源内部の汚染が低減される。

【0022】さらに汚染を低減するために、より余剰エネルギーの小さい反応を利用することができる。つまり、反応（3）が起こらず、目的不純物のみイオン化される反応である。このために、プロトン親和力が SiH_4 よりも大きく、目的不純物Zよりも小さい分子Yのガスを水素ガスに混合して一次イオンを生成するためのガス1とする。反応過程は以下のようになる。

【0023】

(コロナ放電) (1)

(2)

(6)

(7)

(8)

$\{\text{H}_3+\}$ はほとんど $\{\text{YH}+\}$ に変換されるので十分である。この程度のYの濃度であれば、水素ガスはほとんど希釈されないので、反応（2）で生成する $\{\text{H}_3+\}$ の量もほとんど変化しない。

【0025】実用上、低濃度のYを含む水素の混合ガスを準備するのが煩雑な場合は、図2に示すように、水素ガス導入管30、Yのガス導入管31を結合して、混合ガスを作成し、一次イオン発生用ガス1として使用すれば良い。この方法では、数百ppmの濃度を制御することは困難であるが、バルブまたは流量調整器32、33をもちいることにより、Yの濃度数%では制御が可能である。この程度の希釈では、希釈による感度低下も数%であるから実用上問題にならない。

【0026】また、モノシランガス中の目的物質と同一の不純物、または、目的物質よりもイオン化ポテンシャルが低いか、またはプロトン親和力が高い不純物が、一次イオン発生用のガスに含まれていると、バックグラウンドの上昇、一次イオン化、2次イオン化による反応効率の低下等によって分析精度と感度が低下する。この一次イオン発生用ガスに含まれる不純物を除去する目的で、モレキュラーシーブスや液体窒素トラップなどの純化装置34が設置されている。

【0027】本実施例によれば、試料ガスを一次イオンと混合し、イオン分子反応を利用して少ない余剰エネルギーでイオン化するため、イオン化に伴う反応生成物の発生が抑制できるため、安定に微量成分のイオン化が行えるとともに、イオン源の保守に必要な労力を低減することができる。また、混合部にかけられた電界によるイオンの輸送により、イオン源から引き出されるイオン量が増大し、高感度分析が可能になる。

【0028】図3に本発明の別の実施例を示す。イオン発生部は第1ボディ40と第1チューブ43で囲まれた領域50である。一次イオン発生用ガス1は、第1ガス導入口48から導入され、高電圧の印加された針電極14先端で発生するコロナ放電によって一次イオンが生成する。試料導入部51は第2ボディ41と第1チューブ43と第2チューブ42で囲まれた領域である。試料ガス2は第2ガス導入口49から導入され、ガス1の流れによって開口部44から射出した一次イオンと混合して、イオン分子反応が起こり、目的物質のイオンが生成する。イオンは電極45の細孔46を通って質量分析部へ導入され、質量分離されて検出される。一次イオン発生用ガス1と試料ガス2との混合ガス4は、一部が電極45の細孔46からイオンと共に流れ、残りは第2チューブ42の外側を流れガス排出口47から排出される。

【0029】本実施例によれば、2重管構造により、試料ガス2がイオン発生部に逆流することを防止できるため、放電に伴うイオン源汚染が発生せず、安定なイオンの生成が可能になる。また、一次イオンと試料ガスの混合が行われる開口部44から細孔46に至る領域では、ガス1とガス2の流れが平行になるので、イオンの散逸が減り、イオンの引出効率が向上するので、高感度分析が可能になる。ガス1とガス2の流れの平行性を上げるために、第1チューブと第2チューブの先端（ガス排出口付近）を細くしぼることが望ましい。また、ガス1とガス2のガス排出口付近の流速がほぼ同じになるように、ガス1とガス2の流量を調整するとガスの乱れはより少くなりイオンの散逸が減るので好ましい。

【0030】図4は、本発明のさらに別の実施例を示す。一次イオン発生用ガス1はガス導入口101からイオン発生部5に導入され、針電極14の先端で発生するコロナ放電によってイオン化される。生成したイオンと

ガス1は開口105から混合部10に導入される。一次イオン発生用ガスは、典型的には107で示すように流れて排出ガス104としてガス排出口103から排出される。一方試料ガス2はガス導入口102から混合部10に導入され、混合部で一次イオン発生用ガス1及びそのイオンと混合し、典型的には108に示すように流れ、排出ガス104としてガス排出口103から排出される。混合部では、イオン／分子反応により試料ガス中の分析目的物質をイオン化し、生成したイオンは、ガスの流れで細孔19を通って質量分析部に導入され、質量分析手段で質量分離されて検出される。

【0031】図4ではさらに混合部10に電極106が配置され、混合部10の外から絶縁端子（図示せず）を介して電圧が印加される。この電極106と細孔19を有する面とのあいだの電位差によってイオンが細孔19の方向に輸送されるため、検出されるイオン量が増大する。

【0032】本実施例によれば、イオン発生部と試料ガス導入部を別個にし、試料ガスを一次イオンと混合し、イオン／分子反応を利用して少ない余剰エネルギーでイオン化するため、イオン化に伴う反応生成物の発生が抑制できるため、安定に微量成分のイオン化が行えるとともに、イオン源の保守に必要な労力を低減することができる。また、混合部10では、一次イオン発生用ガス1も試料ガス2も、主に、細孔を有する面に添って流れ出していくために、ガスが開口105やガス導入口102付近に還流することがない。このため、混合部におけるガスのみだれが小さくできる。言い替えると、一次イオン発生用ガスとともにイオン発生部から導入される一次イオンは、細孔付近まで効率よく輸送され、細孔付近で試料ガスと混合して目的成分のイオンを生成する。従つて、細孔から質量分析部に導入されるイオン量を増やすことができる。さらに、混合部にかけられた電界でイオンが細孔付近に輸送されるので、細孔から引き出されるイオン量はさらに増大し、高感度分析が可能になる。

【0033】図5は、本発明の大気圧イオン化質量分析計を用いたガス分析システムの全体構成を示す。大気圧イオン化質量分析計は、イオン源201、質量分析部202、イオン源201と分析領域202を結合する差動排気部203で構成されている。イオン源201の具体的な構造は、例えば図1で示されるものを用いることができる。イオン源で生成されたイオンは、差動排気部203を経て高真空部202に導入され、マスアナライザ204で質量分離された後、検出器205でイオン電流として検出される。イオン電流は增幅器206で増幅後、記録計207、計算機208等に記録される。差動排気部203と、質量分析部202はそれぞれ真空ポンプ209、210で排気される。イオン源には、一次イオン発生用ガス1と試料ガス2が導入される。ガス1は、ガス源211から取り出され、圧力調整器212、

流量調整器 213 によって圧力と流量を制御した後、モレキュラーシーブスや液体窒素トラップなどの純化装置 214 によって、水分などの分析妨害物質が除去されてイオン源 201 に導入される。ガス 1 の一部は、ガス 3 となり、流量調整器 215 と排気管 216 を通って、除害装置に送られる。試料ガス 2 は、ガス源 217 から取り出され、遮断弁 218 を通り、圧力調整器 219、流量調整器 220 によって圧力と流量を制御した後、イオン源 201 に導入される。一次イオン発生用ガス 1 の一部と試料ガス 2 の一部の混合ガス 4 が流量測定器 221 を通った後、排気管 216 を通って、除外装置に送られる。排気管 216 には常に窒素ガスが供給されているため、窒素ガスが排気管内に淀まなくなっている。この装置はまた、筐体 224 によって囲まれており、筐体は排気ダクトにつながっている。この排気ダクトは筐体内部の空気を吸入するものである。排気ダクトの入り口にセンサ 222 が設置され、試料ガスの漏洩を検知するとコントローラ 223 を介して遮断弁 218 を閉じる制御信号 225 を発し、試料ガス 2 の供給を遮断できるようになっている。

【0034】図1で示す実施例のイオン源を採用した図5の装置に関する性能を以下に説明する。

【0035】図6には、モノシランガスを分析した測定

$$I = I_0 (1 - e^{-kt})$$

の様に変化する。ここで、 I_0 は反応前の一次イオン量であり、 k はこのイオン／分子反応の反応速度定数である。 t が大きくなると、 I / I_0 はほとんど 1 となり、

$$I / I_0 = 1 - (1/e) \quad (e \text{ は自然対数})$$

となる C の値 (C_1) をとると、

$$C_1 = 1 / (k \cdot t)$$

となる。

【0039】一方、混合部におけるイオンの滞在時間 t

$$t = L^2 / (K \cdot V_x)$$

であらわされる。ここで K はイオンの移動度である。

$$C_1 = (K/k) \cdot (V_x / L^2)$$

が得られる。

【0040】実用的には C_1 として 100 ppb ($N_0 / 10^7$, $N_0 = 2.7 \times 10^{19}$: ロシュミット数) 程度以

$$V_x / L^2 > 10^3$$

が要求される条件となる。 V_x としては異常放電の防止等の観点から 2 kV 以下が適当と考えられるので、 L としては、約 1.4 cm 以下にする必要がある。以下には $V_x = 1.4 \text{ kV}$, $L = 0.8 \text{ cm}$ の場合の測定例を示す。

【0041】図8にはモノシランガスの質量スペクトルの一例を示す。一次イオン発生用ガス(窒素)流量が $1000 \text{ cc}/\text{分}$ 、イオン発生部からのガス流出量を $500 \text{ cc}/\text{分}$ 、試料モノシランの流量を $250 \text{ cc}/\text{分}$ とした。図8(a) はポンベからのモノシランガスを純化しないで導入した場合、(b) は小型純化器をポンベと

時間と、イオン発生部におけるコロナ放電の放電電圧との関係を示す。イオン発生部に直接にモノシランガスを導入してイオン化する場合には、数分以内に放電電圧が急増して安定な放電が得られなくなるため、分析ができなくなる。この原因是、コロナ放電を起こす針電極に固体シリコン化合物が付着するためである。これに対し、イオン発生部にモノシランガスが導入されない本発明では、 100 時間を超えて安定な放電が得られた。この結果は、図1の開口部 16 の直径が 8 mm の場合であるが、孔径をより小さくすることで、安定時間をさらに伸ばすことができる。

【0036】図7には、図5の第1電極と第2電極との間の電位差 (V_x) と検出されるイオン強度の関係を示す。 V_x の増大に伴ってイオン強度が増大することがわかる。従って、高感度分析には電圧印加が有効である。

【0037】また、定量できる分析目的物質の濃度の上限は、 V_x および第1第2電極間の距離 L によって決定される。これは、混合部でのイオンの滞在時間によってイオン／分子反応による分析目的物質イオンの生成量が変化するためである。この点について以下に説明する。

【0038】近似的には、分析目的物質イオンの生成量 I は、一次イオンの混合部での滞在時間 t と目的物質の濃度 C によって

$$(I = I_0 (1 - e^{-kt})) \quad (9)$$

この状態でいくら C を大きくしても、 I / I_0 は変化しない。従って定量できなくなる。定量上限の目安として

$$(10)$$

$$(11)$$

は、

$$(12)$$

(11) と (12) より

$$(13)$$

上が適当である。典型的な値の $K = 3 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, $k = 1 / 10^9 \text{ cm} / \text{s}$ を用いると、およそ

$$(14)$$

分析器の間のガス配管に設置して、純化を行った場合のスペクトルである。縦軸は、全イオン強度で規格化した相対イオン強度で示している。質量数 49 のイオンは、水分と質量数 63 のイオン (SiH_3^+) との反応(式(5))で生成する ($\text{SiH}_3\text{OH}_2^+$) である。質量数 79 のイオンも水分から生成することを確認した。また、シリコン酸化物の分子から生成すると考えられる質量数 109 などのイオンも観測された。(a) (b) の比較から、質量数 49, 79, 109 等の不純物イオンの強度が純化器の設置によって低下していることがわかる。このことから、純化器の効果が評価できた。

【0042】図9は、モノシランガスに水分を添加して、質量数49、79、109のイオン強度との関係を測定したものである。質量数49、79は水分から生成するイオンであり、質量数109は水分からは生成しないイオンであることがわかった。

【0043】図10にモノシランガス中の水分の検量線を示す。縦軸は質量数49のイオンの相対イオン強度を示す。添加水分濃度0から50ppbで良好な直線関係が得られた。これは、式(5)が水分に関する一次反応であることの結果である。添加水分濃度0ppbの場合の質量数49のイオン強度は、この分析システム(ガス供給の配管やガス自身に含まれる不純物も含む)の水分のバックグラウンドを示し、その値は2.5ppbであった。ガス純化装置の性能向上や、イオン源内部およびガス導入配管内面等に電解研磨処理やパッシバーション処理を施すことにより、このバックグラウンドはより下がることができる。また、2.5ppbに相当する質量数49のイオン電流は信号雑音比500以上で観測されたので、装置性能としての水分検出感度は5pptが得られた。

【0044】図11は、図5の差動排気部においてイオンを加速し、解離させた過程を観測した例である。加速電圧は、例えば図1の第2電極12や図3の電極45に印加する。本発明では、これらの電極上への固体シリコンの堆積がないため、電極がチャージアップすることができない。従って図12のような解離過程を正確に観測できる。図11の例では、質量数109のイオンが質量数77や質量数75さらに質量数31に解離する過程が観測できた。この過程から、質量数109のイオンは $\{Si_3H_9O^+\}$ 、質量数77のイオンは $\{Si_2H_5O^+\}$ 、質量数75のイオンは $\{Si_2H_3O^+\}$ 、質量数31のイオンは $\{SiH_3^+\}$ と同定できた。

【0045】本発明を用いれば、モノシランガスなどの半導体用の特殊材料ガスに関して、ガス純化装置やガスボンベなどから供給されるガス純度を評価することにより、純化装置の性能評価、ボンベガスの品質管理に応用できる。また、薄膜製造装置に供給されているガスを分歧して測定することで、薄膜特性とガス純度との相関などを検討することもできる。さらに、イオンの解離過程を観測することにより、イオンの分子構造やイオン/分子反応過程に関する基礎的な知見を得ることもできる。

【0046】図3または図4で示したイオン源を図5の装置に適用する場合には、ガス3の流れがないので、イオン源201から流量調整器215を通って排気管216に至るガス配管は不要になる。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、シラン系ガスのように、放電によって固体生成物を生じイオン源を汚染する

ような試料ガスでも、含まれている微量不純物を長時間安定にかつ高感度に分析することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す装置構成図。

【図2】本発明のガス導入部に関する実施例を示す装置構成図。

【図3】本発明の別の実施例を示す装置構成図。

【図4】本発明の別の実施例を示す装置構成図。

【図5】本発明を用いたガス分析システムの全体構成を示す図。

【図6】本発明の放電電圧の安定性を示す図。

【図7】本発明のイオン電流強度と引出電圧(Vx)との関係を示す図。

【図8】本発明によるモノシランガスの質量スペクトル測定例を示す図。

【図9】質量数49、79、109のイオン強度とモノシランガス中水分の濃度との関係の測定例を示す図。

【図10】本発明によるモノシランガス中水分の検量線測定例を示す図。

【図11】本発明による、イオンの解離過程の観測例を示す図。

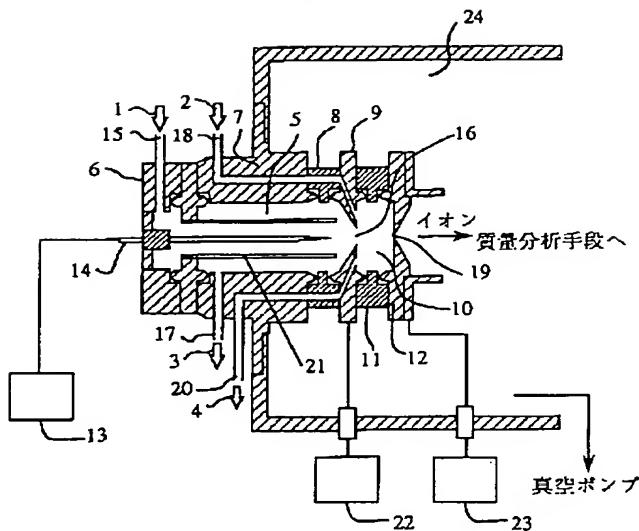
【図12】従来技術を示す装置構成図。

【符号の説明】

1…一次イオン発生用ガス、2…試料ガス、3、4…排出ガス、5…イオン発生部、6…第1ボディ、7…第2ボディ、8…第1絶縁体、9…第1電極、10…混合部、11…第2絶縁体、12…第2電極、13、22、23…電源、14…針電極、15、18…ガス導入口、16…開口部、17、20…ガス排出口、19…細孔、21…ガラス管、30、31…ガス配管、32、33…バルブまたは流量調整器、34…ガス純化装置、40…第1ボディ、41…第2ボディ、42…第2チューブ、43…第1チューブ、44…開口部、45…電極、46…細孔、47…ガス排出口、48、49…ガス導入口、50…イオン発生部、51…試料導入部、101…一次イオン発生用ガス導入口、102…試料ガス導入口、103…ガス排出口、104…排出ガス、105…開口部、106…電極、107…典型的な一次イオン発生用ガスの流れ、108…典型的な試料ガスの流れ、201…イオン源、202…質量分析部、203…差動排気部、204…マスアナライザ、205…検出器、206…増幅器、207…記録計、208…計算機、209、210…真空ポンプ、211、217…ガス源、212、219…圧力調整器、218…遮断弁、213、215、220…流量調整器、214…純化装置、216…排気管、221…流量測定器、222…ガス漏洩センサ、223…コントローラ、224…筐体、225…制御信号。

【図1】

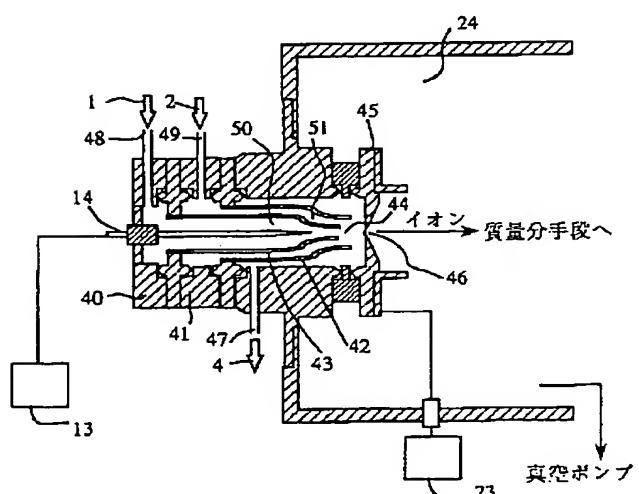
図1



1…一次イオン発生用ガス、2…試料ガス、3, 4…排出ガス、
5…イオン発生部、6…第1ボディ、7…第2ボディ、8…第1絶縁体、
9…第2絶縁体、10…混合部、11…第2絶縁体、12…第2電極、
13, 22, 23…電源、14…針電極、15, 18…ガス導入口、
16…開口部、17, 20…ガス排出口、19…細孔、21…ガラス管
24…質量分析部

【図3】

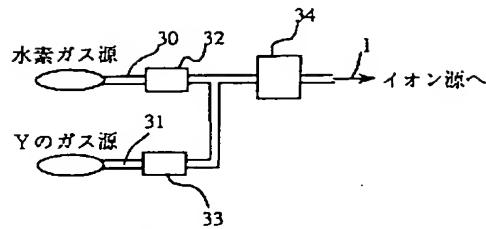
図3



1…一次イオン発生用ガス、2…試料ガス、4…排出ガス、
13, 23…電源、14…針電極、40…第1ボディ、
41…第2ボディ、42…第2チューブ、43…第1チューブ、
44…開口部、45…電極、46…細孔、47…ガス排出口、
48, 49…ガス導入口、50…イオン発生部、51…試料導入部
24…質量分析部

【図2】

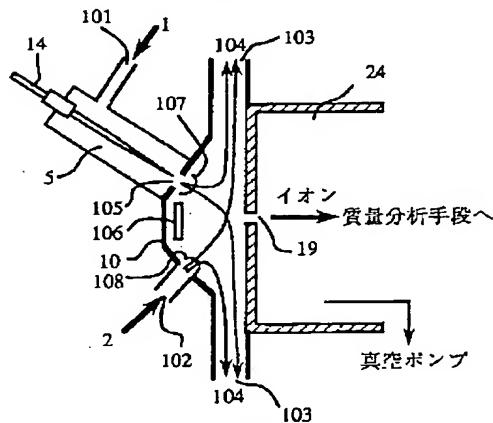
図2



1…一次イオン発生用ガス、30, 31…ガス配管、
32, 33…バルブまたは流量調整器、34…ガス純化装置

【図4】

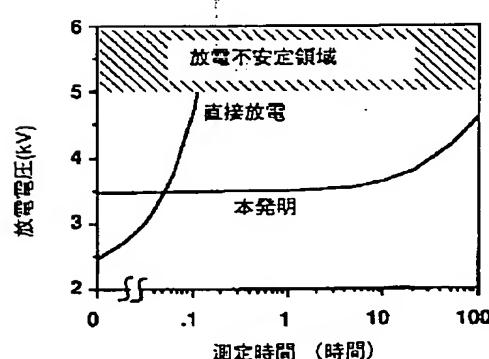
図4



1…一次イオン発生用ガス、2…試料ガス、5…イオン発生部、
10…混合部、14…針電極、19…細孔、24…質量分析部
101…一次イオン発生用ガス導入口、
102…試料ガス導入口、103…ガス排出口、104…排出ガス、
105…開口部、106…電極、
107…典型的な一次イオン発生用ガスの流れ、
108…典型的な試料ガスの流れ

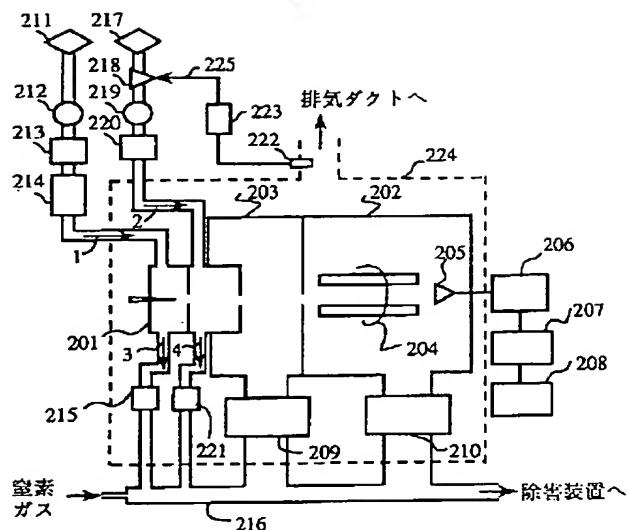
【図6】

図6



【図5】

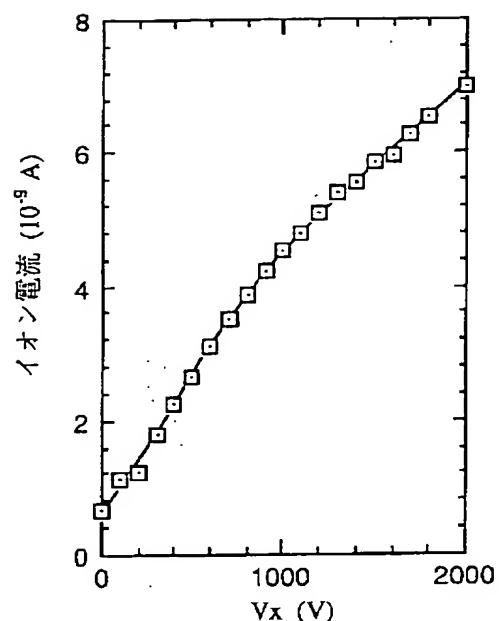
図5



201…イオン源, 202…質量分析部, 203…差動排気部,
204…マスアナライザ, 205…検出器, 206…増幅器,
207…記録計, 208…計算機, 209, 210…真空ポンプ,
211, 217…ガス源, 212, 219…圧力調整器, 218…遮断弁,
213, 215, 220…流量調整器, 214…純化装置,
216…排気管, 221…流量測定器, 222…ガス漏洩センサ,
223…コントローラ, 224…液体, 225…制御信号,
1…一次イオン生成用ガス, 2…試料ガス, 3, 4…排出ガス

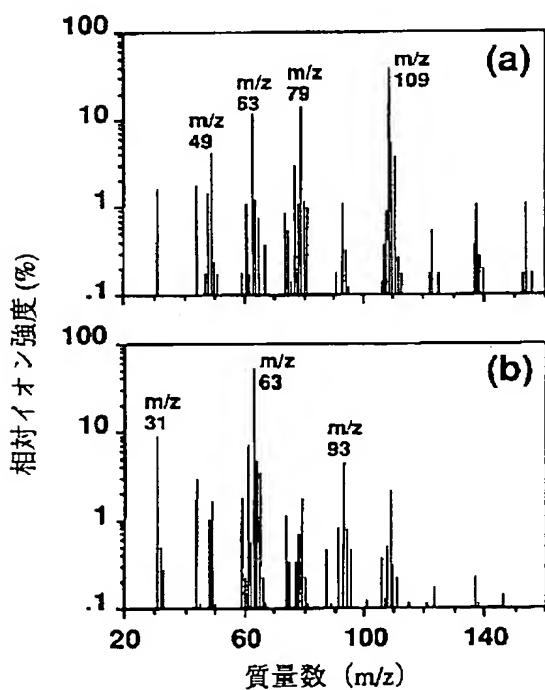
【図7】

図7



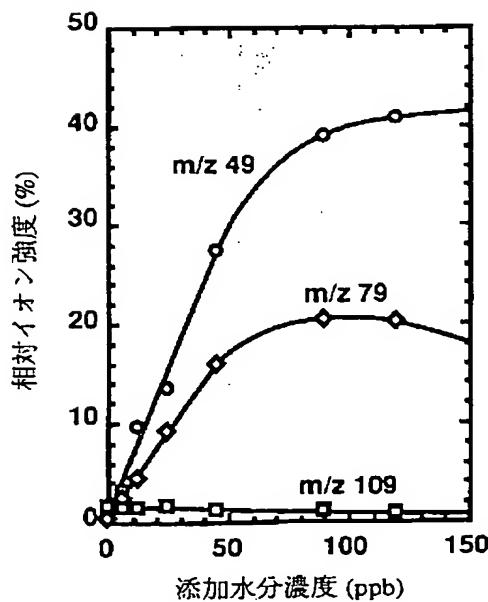
【図8】

図8



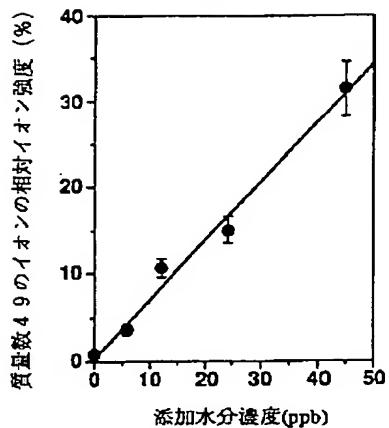
【図9】

図9



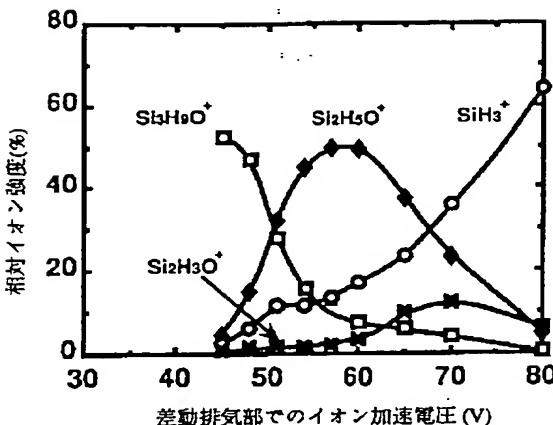
【図10】

図10



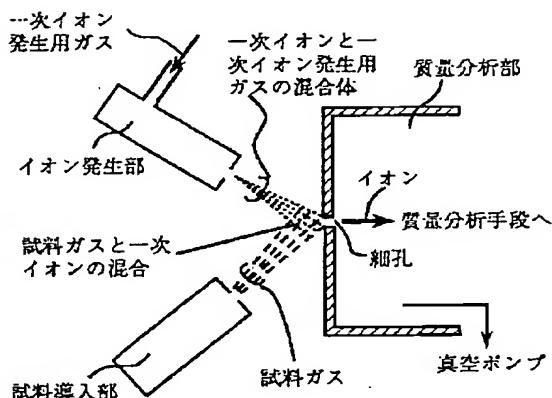
【図11】

図11



【図12】

図12



フロントページの続き

(72)発明者 滝上 員章

東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2 日立
東京エレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 栗山 克己

東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2 日立
東京エレクトロニクス株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成13年2月23日(2001.2.23)

【公開番号】特開平6-310091
 【公開日】平成6年11月4日(1994.11.4)
 【年通号数】公開特許公報6-3101
 【出願番号】特願平5-99100
 【国際特許分類第7版】
 H01J 49/10
 49/04
 // G01N 27/62
 【F I】
 H01J 49/10
 49/04
 G01N 27/62 F

【手続補正書】
 【提出日】平成11年8月4日(1999.8.4)

【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】発明の名称
 【補正方法】変更

【補正内容】
 【発明の名称】質量分析計

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更

【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】試料をイオン化するイオン化室と、イオン化された試料の質量を分析する質量分析室において、前記イオン化室は開口部を有する電極で2室に仕切られ、一方の室に試料をイオン化するイオン化手段を配置し、他方の室に前記開口と対向する位置に前記質量分析室へ向かうための細孔を有する電極が配置し、前記開口部から試料を導入する手段を有することを特徴とする質量分析装置。

【請求項2】前記他方の室は前記イオン化手段で生成されたイオンと導入された試料とを合流させることを特徴とする請求項1記載の質量分析装置。

【請求項3】前記開口部を有する電極と前記細孔を有する電極との間に電界を形成し試料のイオンを前記細孔側へ引き込むことを特徴する請求項1記載の質量分析装置。

【請求項4】ガスをイオン化するイオン化手段と、イオン化されたイオンの質量を分析する質量分析室において、前記イオン化手段の下流側にイオン化されたイオンと試料ガスとを合流させる混合部と前記混合部で得られ

る試料イオンを前記質量分析室へ導くための手段を有することを特徴する質量分析装置。

【請求項5】質量分析部とイオン源とから成り、前記質量分析部は細孔と質量分析手段を有し、前記イオン源は、開口を有して2室から成り、第1室は第1のガスの導入する第1の導入口と、前記第1の導入口からの第1のガスをイオン化する第1のイオン化手段と、前記第1の導入口から前記第1のイオン化手段まで前記第1のガスを送気する第1の通路とを有し、第2室は第2のガスを導入する第2の導入口と、前記第1のイオン化手段でイオン化されたイオンにより第2ガスをイオン化する第2のイオン化手段と、前記第2の導入口から前記第2のイオン化手段まで前記第2のガスを送気する第2の通路とを有して成り、前記第2のイオン化手段で生成したイオンを前記細孔に移動させ、前記細孔を通ったイオンが質量分析部の質量分析手段で分離されて検出されることを特徴とする質量分析計。

【請求項6】前記第1室のガス圧力を、前記第2室のガス圧力よりも高くし、前記第1室で生成した一次イオンを第2室に導入させるようにしたことを特徴とする請求項5に記載の質量分析計。

【請求項7】前記第1室に前記第1のガスの第1の排出手段を付加し、前記第1の排出手段の排出流量が導入流量よりも小さくなるように流量制御手段を有することを特徴とする請求項5に記載の質量分析計。

【請求項8】前記流量制御手段は、マスフローコントローラであることを特徴とする請求項7記載の質量分析計。

【請求項9】前記第1の通路と前記第2の通路とは2重管で構造あることを特徴とする請求項5記載の質量分析計。

【請求項10】前記2重管の管径はガスの導入口に対し

先端の開口部側が小さくなっていることを特徴とする請求項9記載の質量分析計。

【請求項11】前記第2室に前記第2のガスを排出する第2排出手段を附加しことを特徴とする、請求項7に記載の質量分析計。

【請求項12】前記第2排出手段は前記質量分析部の細孔を有する面に接し、かつ前記面に平行に設置されることを特徴とする請求項11に記載の質量分析計。

【請求項13】質量分析部とイオン源とから成りる質量分析計を用いて、第1室の第1の導入口からの第1のガスを導入する工程と、第2室から第2の導入口から第2のガスを導入する工程と、導入された前記第1のガスよ

り第1のイオン化手段でイオンを生成する第1のイオン生成工程と、生成された第1のイオンで前記第2ガスをイオン化する工程と生成したイオンを前記細孔に移動させ、前記細孔を通ったイオンが質量分析部で質量分析する工程から成ることを特徴する質量分析方法。

【請求項14】前記第2のガスのイオン化工程として、前記第2のガスをシラン系ガスとし、前記第1のガスを、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、二酸化炭素の混合ガスとし、第1のガスのイオンと第2のガスを混合する工程あることを特徴とする請求項13に記載の質量分析方法。